Die Reduktion von Metalloxyden mit Hilfe von Ceritmetallen

von

OSWALD AICHEL.

Die Reduktion von Metalloxyden mit Hilfe von Ceritmetallen.

Von der

k. Technischen Hochschule zu München

zur

Erlangung der Würde

eines

DOKTORS DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN

(Doktor Ingenieurs)

genehmigte Dissertation.

Vorgelegt von

Oswald Aichel.
aus Concepcion (Chile).

Referent: Prof. Dr. W. Muthmann.
Korreferent: Prof. Dr. G. Schultz.

München 1904.
Kgl. Hofbuchdruckerei von Kastner & Callwey.

Meinem lieben Vater

gewidmet.

Diese Arbeit wurde im anorganischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu München ausgeführt.

An dieser Stelle möchte ich meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. W. Muthmann für das meiner Arbeit entgegengebrachte rege Interesse und die mir erteilten wertvollen Ratschläge, sowie für die liebenswürdige Ueberlassung des kostbaren Materials meinen tiefgefühltesten Dank aussprechen. Auch Herrn Assistenten Dr. Ludwig Weiss, welcher mir die Anregung zu folgender Arbeit gab und mich stets bereitwilligst unterstützte, bin ich zu grossem Danke verpflichtet.

Einleitung.

Die Darstellung von Metallen durch Reduktion ihrer Oxyde ist eine Methode, die schon seit den ältesten Zeiten in der Metallhüttenkunde geübt wird, wobei als Reduktionsmittel fast ausschliesslich Kohle in Betracht kam. So wird bekanntlich bis heute noch auf trockenem Wege Zink gewöhnlich nur durch Erhitzen von Zinkoxyd mit Kohle gewonnen, wie ja auch die Verfahren zur Darstellung von Nickel, Cobalt, Kupfer, Zinn, Antimon, Wismut, Cadmium auf trokkenem Wege auf demselben Prinzip beruhen.

Versuche, Metalloxyde mit anderen reduzierenden Mitteln als Kohle, bezw. Kohlenoxyd zu behandeln, datieren seit Mitte des vorigen Jahrhunderts. Man versuchte dies vornehmlich in jenen Fällen, in denen die reduzierende Kraft der Kohle versagte, und musste nach einem Stoffe fahnden, dessen Reduktionsvermögen jenes des Kohlenstoffes übertrifft. Selbstverständlich kann ein Metalloxyd nur dann durch ein anderes Element reduziert werden, wenn dieses eine grössere Affinität zu Sauerstoff besitzt, als jenes in Form des Oxyds vorliegende Metall.

Die chemische Verwandtschaft eines Elementes zu Sauerstoff zeigt sich in der Wärmemenge, die bei Vereinigung beider frei wird. Eine Tabelle der Verbrennungswärmen der hauptsächlich

in Betracht kommenden Elemente gibt Matignon[1]) in einer ausführlichen Arbeit, der ich folgende Größen entnehme (Verbrennungswärmen in cal. bezogen auf 1 At. Sauerstoff):

Mg	145,5	cal
Li	145,0	„
Ca	145,0	„
Sr	131,2	„
Al	131,2	„
Na	100,9	„
K	98,2	„
Rb	95,5	„
Si	90,9	„
Mn	90,0	„
Zn	84,8	„
P	73,1	„
Sn	70,7	„
C	68,2	„ (Zu CO)

etc. etc.

Entsprechend dieser Tabelle mussten sich Magnesium und Aluminium am besten zum Zweck der Reduktion eignen, da Lithium, Calcium, Strontium etc. nicht in Betracht kommen konnten.

1865 behandelten zuerst die Brüder Tissier und Deville[2]) Silikate und Borate mit Aluminium, wobei sie Legierungen erhielten; sie beschreiben auch die heftige Einwirkung von Aluminium auf Kupfer-, Eisen- und Bleioxyd unter Bildung der betreffenden Legierungen.

1860 reduzierte Beketoff[3]) Baryum-Oxyd mittelst Aluminium und erhielt Aluminium-Ba-

---

[1]) Le Moniteur Scienf. 1900, Livr. 702, 353

[2]) Comptes Rend. XLIII, 1187.

[3]) Ann. d. Ch. u. Ph. 1860, 110, 374.

ryum-Legierungen mit 27—33% Baryum, nachdem derselbe Gelehrte[1]) die Reduzierbarkeit des Kaliumhydroxydes durch Aluminium gezeigt hatte.

Auch Wöhler[2]) beschreibt 1860 Titan-Aluminium-Legierungen, erhalten durch Zusammenschmelzen von Titansäure und Kryolith mit einem Stück Aluminium.

Mallet[3]) untersuchte 1877 die Reduktion von Kohlenoxyd durch Aluminium zu Kohle und 1878[4]) jene von Baryum-, Strontium- und Calciumoxyd. Im letzteren Falle beweist er die Verflüchtigung der entstandenen Erdalkalimetalle.

Beketoff[5]) wendet 1888 den Prozess der Darstellung der Alkalien aus ihren Oxyden, bezw. Hydroxyden durch Aluminium auch auf Rubidium an.

Zum ersten Mal gelang es dann Greene und Wahl[6]) 1893 fast reines Mangan herzustellen, was die Brüder Tissier und Mallet vergeblich versucht hatten.

Güntz und Masson[7]) zeigten die lebhafte Reduktion von Kohlenoxyd und -Dioxyd durch Aluminium.

Moissan[8]) stellte 1896 Legierungen von Vanadin, Nickel, Molybdän, Wolfram, Uran, Titan, Chrom mit Aluminium her, indem er die

---

[1]) Zeitschrift f. Chemie, 8. Jahrg., 378.
[2]) Ann. d. Ch. u. Ph. 1860, 113, 248.
[3]) „ „ „ „ „ 1877, 186, 158.
[4]) „ „ „ „ „ 1878, 190, 62.
[5]) Berichte d. D. Ch. Ges. Ref. 1888, 21, 424.
[6]) „ „ „ „ „ Ref. 26, 980.
[7]) Comptes Rend. 1897, 124, 187.
[8]) „ „ 1896, 122, 1301 u. 1302.

Oxyde auf ein Bad von geschmolzenem Aluminium warf.

1898 gelang es dann Frank[1]) noch eine weitere Anzahl von Oxyden zu reduzieren, indem er das Aluminium in Pulverform anwandte. Er erhielt Kupfer, Silber, Beryllium, Calcium, Strontium, Baryum, Zink, Cadmium, Quecksilber, Bor, Kohlenstoff, Silicium, Blei, Phosphor, Arsen; teilweise reduziert wurden Eisen, Mangan, Kobalt, Nickel, Chrom, Molydän.

Seinen grössten Wert als Reduktionsmittel erlangte jedoch Aluminium erst durch die Versuche Goldschmidts[2]), wodurch es ermöglicht wurde, die entstehenden Metalle in geschmolzenem Zustande zu erhalten. Goldschmidt konnte Chrom und Mangan vollständig rein herstellen, sowie eine ganze Anzahl bisher noch nicht erhaltener Legierungen.[3])

Im Gegensatz zum Aluminium haben sich mit Magnesium als Reduktionsmittel nur verhältnismässig wenige Forscher befasst. Hier ist eigentlich nur Cl. Winkler[4]) zu nennen, der Reduktionsversuche mittelst Magnesium mit fast sämt-

---

[1]) Chem. Ztg. 1898, 236.

[2]) Ann. d. Ch. u. Ph. 301, 19.
Zeitschr. f. Elektroch. 4, 494.
" " " 7, 935.
Schillings Journal f. G. u. W. 1901, 26, 44.
" " " 1902.
Phys. Zeitschrift 4. Jahrg. Nr. 5 u. 6, S. 166 u. 194.
Zeitschr. f. angew. Ch. 1898, H. 36, 821.

[3]) Ueber die Theorie der Reduktionen mittels Aluminium siehe Kupelwieser. Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenbau, XLVII. No. 12.

[4]) Berichte der D. Chem. Ges. 23, (1890), 44, 120, 772, 2642.
" " " " " 24, (1891), 873, 1966.

lichen Elementen anstellte. Es gelang ihm auf diesem Wege auch Aluminiumoxyd zu reduzieren. Winkler führte seine Versuche meist durch Erhitzen im Wasserstoffstrome aus.

Ausserdem ist bei dieser Gelegenheit Tornow in Frankfurt zu erwähnen, welcher erfolgreiche Versuche zur Herstellung von metallischem Uran mit Hilfe von Uranfluorid und Magnesium anstellte.

Greene und Wahl[1]) stellten Mangan aus Manganoxydul und Magnesium her.

Im allgemeinen haben die Versuche, Oxyde, speziell Metalloxyde, mit Hilfe von Magnesium zu reduzieren, keine besseren Resultate ergeben, als man sie mittelst Aluminium erzielen kann, was wohl auch mit auf die Unschmelzbarkeit der Magnesia zurückzuführen ist.

Im Folgenden werde ich eine Metalllegierung beschreiben, welche in ihrer reduzierenden Wirkung auf Metalloxyde die beiden genannten Metalle bei weitem übertrifft. Dieselbe stellt eine Legierung von Cer (ca. 45%), Lanthan (ca. 20%), Didym (ca. 15%) mit nicht unbeträchtlichen Mengen von Yttrium, Gadolinium und Samarium dar. Ich bezeichne dieselbe der Kürze halber im Laufe der Abhandlung als Mischmetall (M).

---

[1]) Berichte d. D. Chem. Ges. 26, 980.

Darstellung des Mischmetalls und Eigenschaften desselben.

Das Mischmetall wurde aus Oxyden der seltenen Erden hergestellt, wie sie in der Fabrik von Dr. G. P. Drossbach in Freiburg als Rückstände bei der Thoriumnitrat-Darstellung zum Zweck der Glühstrumpffabrikation abfallen. Die Gewinnung des Metalles daraus geschieht nach der von Muthmann-Hofer-Weiss[1]) beschriebenen Methode. Das Oxydgemenge, welches eine lichtgelbe Farbe zeigt, führte ich erst in Carbid über. Es ist dieses wegen der unvollständigen Lösbarkeit der angewandten Oxyde in Salzsäure und infolge ihres Gehaltes an Phosphor notwendig; letzterer geht teils schon bei der Behandlung im elektrischen Ofen flüchtig, teils entweicht er später beim Lösen des Carbids in Salzsäure als Phosphorwasserstoff. Man mischt das Oxyd mit reinster Zuckerkohle entsprechend der Gleichung:

$MO_2 + 4\ C = MC_2 + 2\ CO$. Da Cer und Lanthan hauptsächlich im Mischmetall vertreten sind, so ist dieses Verhältnis gerechtfertigt. Das innige Gemisch der beiden Substanzen wird der Carbidschmelze im Graphittiegel unterworfen. Bei Anwendung eines Stromes von 120 Amp. und 40 Volt Spannung geht die Reaktion lebhaft von statten. In demselben Masse wie das Material im elektrischen Lichtbogen zum Schmelzen kommt,

---

[1]) Liebigs Ann. d. Ch. u. Ph. B. 320, 231, (1901).

trägt man nach und nach das Oxyd-Kohlegemenge in den Tiegel ein. In ca. $1^1/_2$ Stunden kann man 1 kg des Materials verarbeiten. Das so gewonnene auf der Bruchfläche goldgelb erscheinende Carbid löst man in Salzsäure auf und verdampft die von Schlacke und Kohle befreite Lösung der Chloride zur Trockne, wobei ein Zusatz von Chlorammonium (etwa das $1^1/_2$—2 fache des berechneten Gewichtes der Mischchloride) unerlässlich ist, da sonst ein Eindampfen der Chloride der seltenen Erden ohne Zersetzung unmöglich ist.

Nachdem das Chlorammonium am besten in einer geräumigen Porzellanschale vollständig abgetrieben worden ist, wird die Elektrolyse des nun reinen Chlorids des Mischmetalls in dem von Muthmann-Hofer-Weiss[1]) konstruierten Ofen vorgenommen. Zur Elektrolyse wurde ein Gleichstrom von 100—120 Amp. und 12—15 Volt Spannung benützt, während ein Wechselstrom von 90 Amp. zur Heizung diente.

Durchschnittlich resultierten bei 6stündigem Fortgang der Elektrolyse 500—600 g Rohmetall, welche nach dem Umschmelzen unter Chlor-Baryum im Windofen 350—400 g reines Metall lieferten. Erwähnt sei noch, dass sich die Elektrolyse ohne jeden Zusatz von Chlorbaryum ausserordentlich gut ausführen liess.

In Farbe und Glanz ist das gewonnene Metall hellweiss mit einem Stich ins Blaue. An der Luft läuft es rasch an, zersetzt Wasser und wird von allen Mineralsäuren leicht gelöst. Sein Schmelzpunkt liegt bei ca. 700^0.

---

[1]) Liebigs Ann. d. Ch. u. Ph. B. 320, 231.

Bestimmung der Verbrennungs-Wärme des Mischmetalls.

Dieselbe führte ich in dem Calorimeter von Mahler aus, zu welchem Zwecke das Metall in Spähne gedreht wurde, deren Verbrennung dann stets eine vollkommene war.

4 Versuche führten zu folgenden Werten:

	Angewandte Substanzmenge	Gesamt-wasserwert	Korrigierte Temperatur-Differenz	Verbrennungswärme für 1 g Metall
1.	0,8817 g	2773,62 cal.	0,492°	1494,3 cal.
2.	1,5676 „	„ „	0,911°	1582,04 „
3.	1,4103 „	„ „	0,860°	1658,23 „
4.	1,2203 „	„ „	0,744°	1652,74 „

Als richtiger Mittelwert kann der aus Bestimmung 3 und 4 berechnete gelten, er ergibt:

1655,5 cal.

Berücksichtigt man, dass im Mischmetall 40% Cer enthalten sind, so beträgt die Bildungswärme pro Molekül Metall: (40% CeO_2 + 60% $[M-Ce]_2O_3$):

535,9 cal

und pro 1 Atom Sauerstoff:

157,6 cal.

Vergleicht man die Verbrennungswärme der seltenen Erden, Magnesium, Aluminium, mit jener des Mischmetalles, so ergibt sich:[1])

1 g entwickelt	Bildungswärme	
	pro 1 Molekül	pro 1 Atom Sauerstoff
Mischmetall: 1655,5 cal.	535,9 cal.	157,6 cal.
Lanthan: 1062,1 „	444,7 „	148,2 „
Neodym: 1506,1 „	435,1 „	145,0 „
Magnesium: 5870,8 „	143,0 „	143,0 „
Praseodym: 1466,8 „	412,4 „	137,4 „
Aluminium: 7140 „	385,6 „	128,6 „
Cer: 1603,2 „	224,6 „	112,2 „

Den hohen Wert seiner Verbrennungswärme verdankt das Mischmetall seinem Gehalte an Lanthan und Didym, sowie den nicht unbeträchtlichen Mengen (ca. 25%) Samarium, Gadolinium und Ittrium, von welchen letzteren die Bildungswärmen, die sehr hoch liegen müssen, noch nicht bestimmt worden sind.

Dieser ganz beträchtliche calorische Effekt des Mischmetalls lässt auf einen hohen Wert desselben als Reduktionsmittel schliessen, welche Vermutung sich auch bestätigt hat, wie ich im Folgenden in seiner Wirkung auf Metalloxyde zeigen werde.

Ausführung der Reduktions-Versuche.

Das Mischmetall, welches sich infolge seiner Zähigkeit nicht pulverisieren lässt, wurde auf der

[1]) Muthmann u. Weiss: Liebigs Ann. d. Ch. 331. Bd.

Drehbank zu Spähnen verarbeitet; man mischt dieselben mit dem betreffenden zu reduzierenden, geglühten Oxyd und entzündet dieses Gemisch mit einer Zündmasse, die aus 40 t. Baryumsuperoxyd, 7 t. Kaliumchlorat und 10 t. Aluminium besteht. Die Reaktionsprodukte waren niemals Baryum- oder Aluminium haltig. Als Tiegelmaterial benützte ich Chamottetiegel mit Magnesia-Ausfütterung, die sich vorzüglich bewährten und 5—6 mal hintereinander benutzt werden konnten.

Reduktion der Oxyde von Eisen, Nickel, Kobalt.

Ruthenium, Rhodium und Palladium, sowie Osmium, Iridium und Platin können hier als Typen der edelsten Metalle infolge ihrer geringen Affinität zu Sauerstoff nicht in Rede kommen. Die Reduzierbarkeit ihrer Oxyde ist selbsverständlich.

Auch von Eisen, Nickel und Kobalt kann man dies voraussetzen.

Reduktion von Eisenoxyd.

Mengt man Eisenoxyd mit den Spähnen des Mischmetalls im bestimmten Verhältnis und erhitzt dieses Gemisch im Reagenzglas über der Gasflamme, so tritt schon bei Anwendung von nur 1 g des Gemenges momentan nach der Erhitzung eine geradezu explosionsartige Reaktion ein unter lebhafter Feuererscheinung und Verschleudern der Masse. Dieselbe Menge Eisenoxyd mit Aluminiumgries gemischt, welches ungefähr der Grösse der Späne des Mischmetalls entspricht, entzündet sich beim Erhitzen über der Bunsenflamme überhaupt nicht, während Aluminiumstaub bei denselben Verhältnissen erst einige Zeit nach der Erhitzung und dann zwar mit ziemlicher Heftigkeit reduzierend wirkt. Nimmt man die Reaktion im Tiegel vor durch Entzündung mittelst der erwähnten Zündmischung, so ist die Reaktion mit geringen Gewichtsmengen schon eine ganz ausserordentlich heftige, ja explosionsartige, begleitet von hellster Feuererscheinung und lebhaf-

tem Funkenregen, während die Massen im Innern des Tiegels bei grellster Weissglut sich in Fluss befinden. Nach dem Erkalten findet sich am Boden des Tiegels ein Regulus, welcher, wenn das Mischmetall nicht im Ueberschuss angewandt wurde, aus reinem Eisen besteht. Es ist bei Reduktionen dieser Gruppe nur von Interesse, zu wissen, ob reine Metalle oder Legierungen mit den Ceritmetallen entstehen.

Reduktion von Nickeloxyd.

Mit derselben Heftigkeit reagiert das Mischmetall auch mit Nickeloxyd, welches durch Glühen von gefälltem Nickelhydroxyd hergestellt wurde. 6 g der Mischung gaben eine äusserst heftige Reaktion, deren Produkt ein silberweisser, duktiler, vollkommen cerfreier Regulus von Nickel war.

Reduktion von Kobaltoxyd.

Das aus salpetersaurem Kobalt durch Glühen erhaltene Kobaltoxyd verhält sich genau so und liefert ebenfalls ein an Ceritmetallen freies, silberweisses, glänzendes Produkt.

Reduktion von Mangan-Oxydoxydul.

Das beim Glühen von Manganoxyden an der Luft sich stets bildende Manganoxydoxydul reagiert heftig und momentan nach dem Entzünden mit dem Mischmetall, indem es reinweisse, an der Luft nicht anlaufende und mit Ceritmetallen nicht verunreinigte Kugeln von reinem Mangan liefert. Zum Zweck der qualitativen Untersuchung wurde das Metall in Salzsäure gelöst und mit Oxalsäure auf Ceritmetalle geprüft, die sich nicht nachweisen liessen.

Reduktion der Oxyde von Chrom, Molybdän, Wolfram und Uran.

Reduktion von Chromoxyd.

Die Einwirkung des Mischmetalls auf Chromoxyd ist eine ausserordentlich heftige. Schon beim Erhitzen des Gemenges über der Gasflamme tritt energische Reaktion ein, sodass aus nur 2 g einer Mischung Chrom regulinisch zu erhalten ist. Im Magnesiatiegel mit der Zündmasse entzündet, wirken die Stoffe mit grosser Vehemenz aufeinander ein, wie sie ein Gemisch von Aluminium und Chromoxyd mit denselben kleinen Mengen nicht zeigt; es wurden 20 g Mischmetall und 16 g Oxyd angewandt und ein Regulus von 10 g Chrom (10,9 g theoretisch) erhalten, umgeben von der braunen Masse der Ceritoxyde. Ein schlackenfreies Stück des Metalls wurde in Salzsäure gelöst und das Chrom nach der bekannten Methode als Chromoxyd Cr_2O_3 bestimmt.

Angewandt 0,2115 g, gefunden 0,2117 g, was 100,09% Chrom entspricht.

Das Metall besitzt eine prächtige reinweisse Farbe und Glanz, wie es ja auch nach dem Goldschmidt'schen Verfahren, wenn auch nur bei Anwendung grösserer Mengen, erhalten werden kann.

Reduktion von Molybdänoxyd.

Geschichtliches.

Vollständig reines geschmolzenes Molybdän ist bis jetzt noch nicht erhalten worden, wenn es

auch schon pulverförmig rein dargestellt worden ist. Nahezu völlig reines Metall erhielt Moissan im elektrischen Ofen.[1]) Durch Reduktion von Molybdäntrioxyd, Ammoniummolybdat oder irgend einem anderen Oxyde im Wasserstoffstrome, erhielt von Uslar[2]) einen hellfarbigen Metallspiegel. Debray[3]) stellte ebenfalls Molybdän durch Reduktion mittelst Wasserstoff her. Einen Regulus von Metall erhielt er erst beim Schmelzen des Produktes im Kohletiegel, doch enthielt dasselbe 4—5% Kohlenstoff.[4])

Nach dem Goldschmidt'schen Verfahren versuchte dann Stavenhagen[5]), neben anderen wie Frank[6]), Molybdän regulinisch herzustellen, was auch, trotz Anwendung von flüssiger Luft ein ungünstiges Resultat lieferte. In einer späteren Abhandlung[7]) sagt derselbe Verfasser, dass auch die Anwendung eines Ueberschusses von Metalloxyd niemals ein aluminiumfreies Metall ergab.

Goldschmidt stellt selbst nach seiner Methode Molybdän her und enthält dasselbe, wie ein an Herrn Professor Muthmann gesandtes Stück erwies, nur Spuren von Eisen und Aluminium.

Mit Hilfe der Ceritmetalle gelang es mir nun vollkommen reines Molybdän in geschmolzenem Zustand zu bekommen.

---

[1]) Moissan, der elektrische Ofen.
[2]) Wöhler u. v. Uslar, Ann. d. Ch. u. Ph. 94, 255.
[3]) Compt. rend. 66, p. 702 u. 732.
[4]) Ladenburg, Handw. d. Ch. VII, 348.
[5]) Berichte d. D. chem. Ges. 1899, 3065.
[6]) Chem. Ztg. 1898, 236.
[7]) Berichte d. D. Ch. Ges. 1902, 909.

Reduktion mittels Mischmetall.

Um möglichst reines Molybdänsäureanhydrid MoO_3 zu erhalten, wurde Ammoniummolybdat, wie es im Handel krystallisiert erhältlich ist, erhitzt, bis das in der Hitze lichtgelbe, in der Kälte fast weisse Trioxyd resultierte. Man mischt entsprechend der Gleichung: $_2MoO_3 + 3\,M = 3\,MO_2 + 2$ Mo. Es wurden 70 g dieses Gemisches im Magnesiatiegel mit Hilfe der erwähnten Zündmasse zur Reaktion gebracht. Die Wirkung war eine ganz eminente, bedeutend heftiger als bei der Reduktion von Chromoxyd. Es resultierte bei dieser Reaktion kein eigentlicher Regulus von Metall, sondern es zeigte sich in der erkalteten Masse eine Anzahl grösserer und kleinerer Kugeln von 1—5 mm Durchmesser von silberweisser Farbe mit krystallinischem Bruch. Eine dieser Kugeln wurde analysiert. Zu diesem Behufe löst man das Metall in Königswasser, übersättigt mit Ammoniak und leitet bei 100° Schwefelwasserstoff[1]) ein. Die dunkelrote Lösung des Amonsulfomolybdates zersetzt man mit Salzsäure und reduziert das Sulfid im Wasserstoffstrom zu Sulfür.

Angewandt 0,0858 g, gefunden 0,08574 g, welche Zahlen 99,93% Molybdän entsprechen.

Entgegengesetzt den Angaben von Verdet[2]) konnte ich an diesem reinen Metall keinen Magnetismus konstatieren.[3])

Die schwarze Masse, welche die Metallkugeln

---

[1]) Reitinger, Dissertation, München 1902.
[2]) Ladenburg. Handwört. d. Ch. VII. 349.
[3]) Eigenschaften des Molybdäns siehe Moissan d. elektrischen Ofen.

einschloss, wurde ebenfalls analysiert, und enthielt dieselbe: 77,75% Mischmetall und 3,35% Molybdän, sodass 18,90% für Sauerstoff bleiben.

Die Schlacke stellt also ein von geringen Mengen Molybdän durchsetztes Mischmetalloxyd vor.

Auch erhielt ich einen Regulus, in dem sich Ceritmetalle deutlich nachweisen liessen, ein Beweis dafür, dass sie sich legieren lassen und kein Ueberschuss von Mischmetall angewendet werden darf.

Reduktion von Wolframtrioxyd.

Geschichtliches.

Ich beschränke mich hier auf die Angabe weniger Daten, da es auch mir nicht gelungen ist, Wolfram in vollkommen regulinischer, wenn auch geschmolzener Form zu erhalten. Es ist bis jetzt überhaupt nicht gelungen dieses Metall in diesem Zustand zu gewinnen.

Zunächst versuchte man das Trioxyd mit Kohle zu reduzieren, was d'Elhujas, Zettnow[1]) und Filsinger[2]) auch gelang, ihnen indessen kohlenstoffhaltiges Metall lieferte. In der Technik wird ja auch kohlenstoffhaltiges Wolfram durch Reduktion mit Kohle im Grossen gewonnen und in der Eisenindustrie verwendet.

Berzelius[3]) erhielt das reine Metall als zinnweisses oder stahlgraues Pulver durch Reduktion seines Trioxydes mit Wasserstoff.

---

[1]) Pogg, Ann. 111, p. 16.
[2]) Chem. Ind. 1878, p. 229.
[3]) Pogg, Ann. 4, 147; 8, 267.

Auch durch Erhitzen des Trioxydes mit Natrium[1]) ist es dargestellt worden.

Durch Reduktion des Oxydes mit Aluminium erhielt Moissan[2]) 1896 eine Aluminium-Wolframlegierung. In Bezug auf die Herstellung des Wolframs mit Hilfe von Aluminium enthält die Literatur manche Widersprüche. Während Stavenhagen[3]) 1899 völlig von Aluminium reines Wolfram dargestellt hat, findet man später die Angabe,[4]) die ich schon bei Molybdän erwähnte, dass ein aluminiumfreies Metall niemals erhalten werden könnte. Auch Kupelwieser[5]) schreibt dass es ihm anstandslos gelungen sei, kohlenstofffreies Wolfram nach der Goldschmidt'schen Methode zu gewinnen, ohne sich jedoch über dessen Aluminiumgehalt auszusprechen.

Goldschmidt[6]) selbst bezeichnet 1902 die sich schwierig gestaltenden Reduktionsversuche des Wolframoxyds als noch nicht abgeschlossen, und erklärte später,[7]) dass er eine hochprozentige Wolframlegierung herstellen könne vom spezifischen Gewicht 14,5, jedoch kein reines Metall.

Mit Hilfe von Ceritmetallen lässt sich nun das Wolframtrioxyd vollkommen reduzieren, doch gelang es mir leider nicht, Wolfram in Form eines Regulus zu gewinnen.

---

[1]) Ladenburg, Handw. d. Ch. XIII, 236.
[2]) Compt. rend. 1896, t CXXII, 1301 u. 1302.
[3]) Berichte d. D. Ch. Ges. 1899, 1515.
[4]) „ „ „ „ „ 1902, 909.
[5]) Oesterr. Zeitschr. f. Berg- und Hüttenbau XLVII, No. 12.
[6]) Phys. Zeitsch. 4. Jahrg. Nr. 5 u. 6.
[7]) Vortrag, gehalten 1903 zu Berlin im Kongress f. angew. Chemie.

Reduktion mittels Mischmetall.

Das Mischmetall wirkt auf Wolframtrioxyd mit derselben Heftigkeit ein wie auf Molybdänoxyd. Trotzdem die Reduktionserscheinung sich äusserlich von dieser nicht unterscheidet, gelang es mir, trotz vielfacher Versuche nicht, Wolfram regulinisch zu erhalten. Das Reaktionsprodukt von drei Schmelzen bestand aus einer muscheligen schwarzen, gepulvert braunen Masse, die auf angeschliffener Fläche von silberweissen Flecken vollkommen durchsetzt war, welche jedoch zu klein waren, um sie aus der sie umhüllenden Masse zu einer quantitativen Analyse entfernen zu können; indessen liessen sich qualitativ keine Ceritmetalle in einem herauspräparierten Stück nachweisen, als ich es mit Soda aufschloss. Es erschien auch hier von Interesse die Schlacke, welche die Hauptmenge des Reaktionsproduktes ausmacht, zu analysieren. Man schmilzt dieselbe mit Soda und etwas Salpeter, zieht mit Wasser das Alkaliwolframat aus, während die Hydroxyde der Ceritmetalle im Rückstand bleiben. Ersteres wird mit Salzsäure zersetzt, das Filtrat der Wolframsäure eingedampft und einige Stunden auf 120° erhitzt, um darin noch enthaltene Wolframsäure in Säuren vollkommen unlöslich zu machen, mit verdünnter Salzsäure aufgenommen und filtriert. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

32,85% Wolfram und 56,48% Ceritmetalle, sodass 11,67% Sauerstoff bleiben.

Auf Grund dieser Resultate muss man die Schlacke als ein Gemenge von Ceritoxyden mit

einer Legierung von Wolfram- und Ceritmetallen 1 : 20) auffassen.

Die Ursache, warum das Wolfram bei dieser Reduktion nicht regulinisch erhalten werden kann, liegt also einerseits in der Legierungsfähigkeit desselben zu den Ceritmetallen, anderseits auch daran, dass Wolfram einen sehr hohen Schmelzpunkt hat.

Würde man in grossen Mengen reduzieren, so könnte man das Wolfram wohl regulinisch bekommen, doch ist die Herstellung der Ceritmetalle zur Zeit noch zu umständlich und kostspielig.

Reduktion von Uranoxyd.

Geschichtliches.

Durch Reduktion seines Oxydes ist das Uran geschmolzen noch nicht rein erhalten worden.

Moissan[1]) stellte durch Reduktion mit Aluminium eine Aluminium-Uranlegierung her, und ferner ein stark kohlenstoffhaltiges (5—13%) Uran, indem er ein Gemisch von Kohle und Oxyd im elektrischen Ofen erhitzte.

Auch nach der Goldschmidt'schen Methode ist es bis jetzt nicht gelungen, Uran zu gewinnen. Doch stellte, wie schon erwähnt, Tornow reines geschmolzenes Uran her, durch Erhitzen von Uranfluorid mit Natrium im Eisentiegel.

Reduktion mittels Mischmetall.

Das aus Uranylnitrat durch Glühen erhaltene Oxyd gibt mit dem Mischmetall im richtigen Ver-

[1]) Compt. rend. 1896, t. CXXII, 1301.

hältnis gemengt und über der Bunsenflamme erhitzt, schon bei Anwendung von weniger als 1 g Mischung eine heftige Reaktion, deren Produkt jedoch kein geschmolzenes Metall, sondern ein schwarzes Pulver ist, welches, an die Flamme gestreut, lebhafte Funkensterne sprüht.

Zu einem grösseren Versuche im Tiegel wurden 58 g Urantrioxyd mit 42 g Mischmetall verrieben, welche entzündet, eine ausserordentlich lebhafte Reaktion und abermals dasselbe pulverige Metall ergaben. Der sehr hohe Schmelzpunkt des Urans verhindert hier die Bildung eines Regulus. Ich versuchte, das Pulver im Windofen unter Chlorbaryum zum Schmelzen zu bringen, was jedoch nicht gelang.

Reduktion der Pentoxyde von Vanadin, Niob und Tantal

Diese Gruppe von Metallen ergab bei meinen Versuchen die interessantesten Resultate, indem es mir gelang, Vanadin, Niob, Tantal herzustellen, welche Metalle man bis jetzt in völlig reinem Zustande nicht kannte.

Reduktion von Vanadinpentoxyd.

Geschichtliches.

Die ersten Versuche, reines Vanadin herzustellen, stammen von Roscoe[1]), welcher Dichlorid im Wasserstoffstrom reduzierte. Er erhielt ein glänzendes, hellgraues Pulver, welches indes noch bis 1,3% Wasserstoff enthielt.

Johnston[2]) erhielt, wie Roscoe nachwies, ein Silicid beim Erhitzen von Vanadinpentoxyd mit Kohle im Silicattiegel.

Mit Hilfe von Aluminium versuchte dann Moissan[3]) aus dem Pentoxyd das Vanadin zu isolieren, wobei er eine Legierung von Aluminium mit Vanadin erhielt.

Auch Hélouis[4]) verwandte Aluminium und stellte fest, dass dasselbe das Vanadinpentoxyd leicht zersetzt, welches dabei nach und nach in die niedrigeren Oxydationsstufen V_2O_4, V_2O_3, V_2O_2 übergeht, bis die Reduktion beim Suboxyd

---

[1]) Roscoe, Phil. Trans. Roy. Soc. 158 I, p. 1; 159 II, p. 689, 160 II, p. 317; Ann. Suppl. 6, 77; 7, 70; 8, 95.
[2]) N. Edinb, Jour. of sc. 5. p. 166, 318.
[3]) Compt. rend. 1896, t CXXII. 1301 u. 1302.
[4]) Bulletin de la société d'Encouragement 1896, 904.

stehen bleibt. Er stellte eine ganze Reihe von Legierungen des Vanadins mit Aluminium und anderen Metallen dar.

Auch Goldschmidt[1]) gelangte nach seinem Verfahren zum Suboxyd, welches als solches von Hittorf[2]) erkannt wurde und anfänglich mit dem Metall verwechselt worden war.

Reduktion mittels Mischmetall.

Mit Hilfe der Ceritmetalle gelingt es nun ausserordentlich leicht, metallisches Vanadin in geschmolzenem Zustand rein zu erhalten.

Das Vanadinpentoxyd, welches man am bequemsten durch Erhitzen von Ammoniumvanadat herstellt, reagiert mit dem Mischmetall nur verhältnismässig schwach, wenn man kleine Mengen des Gemisches (1 g) über der Bunsenflamme erhitzt, es findet nur ein Durchglühen und Schmelzen der Masse statt. Das Produkt ist von dunkler Farbe, ohne metallisches Aussehen, löst sich in Salpetersäure mit blauer Farbe auf und gibt, an die Flamme gestreut, lebhafte Funken, was die Anwesenheit von Metall kundgibt.

Zu einer Reduktion in etwas grösserem Massstabe im Magnesiatiegel wurde entsprechend der Gleichung gemischt:

$$2\ V_2O_5 + 5\ M = 2\ V_2 + 5\ MO_2$$

d. h. 25 g Oxyd mit 49 g Metall.

Die Reaktion verlief heftiger, als sie bei irgend einem der vorhergehenden Versuche beobachtet werden konnte; sie ging momentan nach der

[1]) Zeitschr. f. angew. Ch. 1898 Nr. 36, 321.
[2]) Phys. Zeitschr. IV. Jahrg. No. 5 u. 6, 166 u. 194.

Entzündung vor sich; dem Tiegel entwich ein lebhafter Funkenregen, die Schlacke wurde in geschmolzenem Zustande zum Teil herausgeschleudert, während im Innern des Tiegels die Reaktionsmasse bei hellster Weissglut vollständig zum Schmelzen kam. Beim Zerschlagen der erkalteten Masse zeigte sich in ihrer Mitte ein wundervoller Regulus eines silberweissen Metalles von über 10 g Gewicht; theoretisch hätte ich 14 g Metall erhalten sollen, doch ist dieser Verlust wohl die Schuld der allzu heftigen Reaktion.

Eigenschaften des Vanadins.

Der Regulus zeichnete sich besonders dadurch aus, dass seine Oberfläche aus scharfen, deutlichen Krystallen des hexagonalen Systems bestand, welche verzwillingte Rhomboëder vorstellten. Auch dieses ist ein Beweis der Zugehörigkeit des Vanadins zur Gruppe des Arsens, Antimons und Wismuts, die ja ebenfalls hexagonal und zwar in Rhomboëdern krystallisieren.

Die Härte des Metalls übersteigt die irgend eines anderen Metalls, sie beträgt nach der Härteskala über 7, sodass es weder vom härtesten Stahl noch Quarz geritzt wird. Schleifen kann man das Vanadin am Carborundrad, wobei dieses stark angegriffen wird. Die angeschliffene Fläche ist blendend weiss und besitzt einen prachtvollen, reinweissen Glanz, welcher auch nach wochenlangem Liegen keine Trübung erfährt.

Vanadin ist ziemlich spröde; es zeigt keine magnetischen Eigenschaften, es scheint grosse thermische Leitfähigkeit zu besitzen.

Was seine chemischen Eigenschaften anbetrifft, so löst sich das Vanadin weder in verdünnter noch konzentrierter Salzsäure auch in der Wärme nicht auf; Flusssäure löst es nur in der Hitze zu einer grünen, konzentrierte Schwefelsäure in der Hitze zu einer grüngelben Flüssigkeit, während verdünnte Schwefelsäure ohne Einfluss bleibt. Konzentrierte und verdünnte Salpetersäure bewirken schon in der Kälte lebhafte Lösung unter Grünfärbung. Verdünnt man diese Lösung, so erhält man eine im durchfallenden Licht blaue, im auffallenden grüne Flüssigkeit. Königswasser greift das Vanadin ausserordentlich heftig unter Lösung an. Bromwasser löst es nicht, auch Kalilauge nicht.

Von schmelzenden Alkalien, Soda, Salpeter wird es zu dem betreffenden Vanadat oxydiert; an der Luft erhitzt, geht es in Pentoxyd über.

Analyse des Vanadins.

Um für die Reinheit des erhaltenen Elementes zahlenmässige Beweise zu bringen, hielt ich es für notwendig, dasselbe quantitativ zu analysieren, nachdem sich qualitativ in demselben kein Fremdkörper nachweisen liess. Der einfachste Weg, das Vanadin an der Luft zu erhitzen und aus der Sauerstoffaufnahme einen Rückschluss auf die vorhandene Menge des Metalls zu ziehen, scheiterte an der Zähflüssigkeit des entstehenden Pentoxyds. Dieses umschliesst das Metall und verhindert dadurch die vollständige Oxydation. Ferner hoffte ich zu guten Resultaten zu kommen, indem ich das Metall in Salpetersäure (auch in

Königswasser) auflöste und dann zur Trockne eindampfte, um das Pentoxyd zur Wägung zu bringen. Doch scheinen hierbei auch niedere Oxyde zu entstehen, weswegen auf diesem Wege niemals befriedigende Resultate erzielt wurden.

Auch die am meisten geübte Methode der Bestimmung des Vanadins durch Fällung als Ammoniumvanadat und Glühen dieses zu Pentoxyd gab mir keine einwandfreien Resultate. Das Abtreiben des Chlorammons ist ohne einen Verlust an Substanz gar nicht ausführbar.

In der Literatur findet sich ferner noch die Fällung als Merkurovanadat angegeben, sowie die Bestimmung des Vanadins durch Zersetzung des Ammonsulfovanadates durch Salzsäure und Glühen des erhaltenen Sulfides zu Pentoxyd. Auch hier waren die Resultate nicht befriedigend.

Zur Bestimmung des Vanadins in Stahlen werden in der Technik titrimetrische Methoden mit Erfolg angewandt und gab mir eine erst kürzlich publizierte Methode [1]) ganz vorzügliche Werte.

Man löst zu diesem Zwecke das Metall in einer Porzellanschale in verdünnter Salpetersäure auf, dampft auf dem Wasserbade zur Trockne ein und raucht auf einem Sandbade ab, bis keine Salpetersäuredämpfe mehr entweichen. Letzteres ist nach meiner Erfahrung unnötig, da schon auf dem Wasserbade alle Salpetersäuredämpfe vertrieben werden. Man versetzt nach dem Erkalten zur Reduktion mit Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,2 und dampft wieder ein, welch letztere

[1]) Emil Campagne, Ber. d. D. Ch. G. 36. Jahrg. Nr. 3164.

Operation man dreimal wiederholen muss. Nun setzt man in der Kälte wieder einige Kubikcentimeter Salzsäure zu und vorsichtig noch ca. 10 ccm konzentrierte Schwefelsäure. Auf dem Sandbade treibt man nun alle Salzsäure fort und verdünnt das erhaltene Vanadylsulfat auf 500 ccm. Die dabei sich abspielenden Prozesse sind folgende:

$$V_2O_5 + 6\,HCl = V_2O_2Cl_4 + 3\,H_2O + Cl_2 .$$

$$V_2O_2Cl_4 + 2\,H_2SO_4 = V_2O_2(SO_4)_2 + 4\,HCl.$$

Das Vanadylsulfat wird nun mit Kaliumpermanganat bei ca. 60° titriert, welches dasselbe oxydiert, entsprechend der Gleichung:

$$5\,V_2O_2(SO_4)_2 + 2\,KMnO_4 + 8\,H_2SO_4 = 5\,V_2O_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + MnSO_4 + 8\,H_2O.$$

Angewandt wurden: 0,2062 g Vanadin, sodass in 20 ccm der Lösung in 500 ccm 0,0082 g Metall enthalten waren. Gefunden wurden 0,0082 g.

Die Methode wurde verschiedentliche Male ausgeführt und ergab stets genaue Resultate. Das durch Ceritmetalle erhaltene Vanadin ist also völlig rein.

Reduktion von Niobpentoxyd.

Geschichtliches.

Wie Vanadin, so ist auch Niob in reinem geschmolzenen Zustande bis jetzt noch nicht bekannt gewesen. Fast reines Metall erhielt Blomstrand[1]) als spiegelnden, metallgrauen Ueberzug, durch Erhitzen des Chlorides im Wasserstoffstrome. Roscoe[2]) erkannte den Wasserstoffgehalt als sehr gering, nur 0,27%, als er die stahl-

[1]) Acta Univ. Lund 1864.
[2]) Chem. News 37, p. 25.

graue Kruste noch mehrmals im Wasserstoffstrom stark erhitzte.

Vorher hatten H. Rose[1]) und Hermann versucht, das freie Element durch Reduktion des Oxyfluorides mit Natrium zu erhalten, doch erwies sich das Produkt nach Untersuchungen von Delafontaine[2]) als Nioboxydul. Versuche das Kaliumniobfluorid mit Zink, Eisen, Magnesium auf Niob zu verarbeiten, blieben erfolglos. Es gelang dann Goldschmidt[3]) Niobpentoxyd mittels Aluminium zu reduzieren, doch war das Produkt, nach einer Privatmitteilung an Herrn Professor Muthmann, aluminiumhaltig.

Reduktion mittels Mischmetall.

Es wurde zu diesem Versuche reine, tantalfreie Niobsäure verwendet, die mir Herr Professor Muthmann in liebenswürdigster Weise zur Verfügung stellte. Dieselbe geht beim Glühen unter Wasserverlust in Pentoxyd über, welches in der Hitze gelblich, in der Kälte reinweiss erscheint. Die geringsten Anteile von Tantaloxyd färben es gelblich. Nach einer von Muthmann ausgeführten Bestimmung des spezifischen Gewichtes dieses Niobpentoxyds besitzt dasselbe eine Dichte von 4,4782.

Ich mischte 15 g des Oxyds mit 19,4 g Ceritmetall und entzündete das Gemisch mit der bekannten Zündmasse. Es trat eine lebhafte Reaktion ein, wenn auch nicht in dem Masse, wie bei der Reduktion von Vanadinpentoxyd. Nach dem

[1]) Ladenburg, Handw. d. Ch. VIII, 125; Pogg. Ann. 90, 456;
[2]) Jahresber. d. Ch. 1866, 205.
[3]) Phys. Zeitschr. 4. Jahrg. Nr. 5 u. 6, 166 u. 194.

Erkalten der Masse zeigte sich in der gelbbraunen Ceritoxydschlacke ein prächtiger Regulus, der nur einzelne kleine Poren in seinem Innern aufwies; die Reaktion verlief fast quantitativ.

Eigenschaften des Niobs.

Krystallisiert, wie das Vanadin, erhielt ich das Niob nicht; auch ein zweiter Regulus von 20 g, den ich darstellte, zeigte keine Krystallisation. Es erreicht fast die Härte des Vanadins, auch härtester Stahl greift es nicht an. Wie das erwähnte Metall ist auch dieses spröde; auf der Bruchfläche besitzt Niob rein silberweisse Farbe, während sich auf der angeschliffenen Fläche, deren Glanz ein prächtiger und bleibender ist, ein kleiner Stich ins Gelbe konstatieren lässt. Am Carborundrad lässt es sich, wenn auch schwierig, schleifen, wobei sich seine grosse thermische Leitfähigkeit zu erkennen gibt.

Was die chemischen Eigenschaften des Niobs anbelangt, so wird es weder von Salzsäure und Salpetersäure, noch von Königswasser angegriffen; in konzentrierter Schwefelsäure löst es sich beim Kochen langsam zu einer farblosen Lösung, welche mit Ammoniak einen voluminösen weissen Niederschlag gibt, der sich in Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure wieder auflöst. Am leichtesten wird es von Flusssäure angegriffen, welche es schon bei Wasserbadtemperatur vollständig löst. Auch hier entstehen mit Ammoniak und Alkalien voluminöse Niederschläge, die sich in Mineralsäuren und Oxalsäure auflösen, sowie im Ueberschuss von Kalilauge beim Erwärmen. Beim Schmelzen mit Alkalihydroxyden, -Karbonaten,

Salpeter wird das Metall zu Alkaliniobat oxydiert. Beim Erhitzen an der Luft geht es in Pentoxyd über.

Analyse des Niobs.

Die qualitative Analyse des Metalls ergab die Abwesenheit von Fremdkörpern, insbesondere von Ceritmetallen.

Zur quantitativen Untersuchung schlug ich erst den einfachsten Weg ein, nämlich das Metall an der Luft zu erhitzen und durch die Sauerstoffaufnahme, die es beim Uebergang in das Pentoxyd erleidet, einen Schluss auf die Menge des Metalls zu ziehen. Dieser Gang führte indessen nicht zu dem gewünschten Ziele, weil das metallische Niob sich leicht mit dem Stickstoff der Luft verbindet, und dadurch die Gewichtszunahme natürlich verringert wird.

Statt der theoretischen Gewichtszunahme von 42,54% erhielt ich folgende Zahlen:

I. Angewandte Menge Metall	0,3744 g
Gefundene Menge Nb_2O_5	0,5264 g
Sauerstoffaufnahme	0,1520 g
entspricht 40,59%.	
II. Angewandtes Metall	0,1496 g
Gefundene Menge Nb_2O_5	0,2101 g
Sauerstoffaufnahme	0,0605 g
entspricht 40,44%.	
III. Angewandtes Metall	0,1719 g
Gefundene Menge Nb_2O_5	0,2419 g
Sauerstoffaufnahme	0,0700 g
entspricht 40,72%.	

Infolgedessen löste ich das Metall in Flusssäure und fällte mit Ammoniak die Niobsäure.

Die käufliche Flusssäure reinigt man durch Destillation in einer Platinretorte, nachdem durch einen entsprechenden Zusatz von Kalilauge die Kieselfluorwasserstoffsäure zerstört wurde.

Es hinterbleibt in der flusssauren Lösung des Metalles ein geringer Rückstand, der Niobpentoxyd vorstellt, welches in kleinen Mengen in den Poren des Metalles zurückgehalten worden ist. Alle Operationen nahm ich in Platingefässen vor; die ausgefällte, durch einen Guttaperchatrichter filtrierte Niobsäure wird zu Pentoxyd verglüht. Die Analyse ergab:

Angewandte Menge Metall	0,2384 g
Gefundene Menge Nb_2O_5	0,3408 g
Hieraus berechnete Menge Niob	0,2390 g

welche Zahl 100,26% entspricht, sodass man mit Recht das Niob als rein bezeichnen kann.

Reduktion von Tantalpentoxyd.

Geschichtliches.

Versuche, reines Tantal herzustellen, sind verschiedentlich unternommen worden. Rose[1]) reduzierte Natriumtantalfluorid mit Natrium und erhielt dabei ein schwarzes Pulver, welches ein Gemenge von Tantal und Oxyden desselben gewesen zu sein scheint. Derselbe[2]) glaubte auch durch Reduktion von Tantalchlorid mit Ammoniakgas Tantal als schwarzes Pulver erhalten zu haben, erkannte es aber später[3]) als Stickstoff-

[1]) Pogg. Ann. 99, 69.
[2]) „ „ 63, 340.
[3]) Pogg. Ann. 99, 74; 100, 148.

tantal. Das reinste Tantal erhielt wohl Berzelius[1]) durch Reduktion von Kaliumtantalfluorid mittelst Kalium und Ausziehen des Fluorkaliums mit Wasser, doch nahm dasselbe statt 22,72 nur 17% Sauerstoff beim Erhitzen an der Luft auf. Ebensowenig gelang es Marignac[2]) reines Tantal zu bekommen, indem er bei Reduktionen von Natriumtantalfluorid mit Aluminium nur Tantal-Aluminiumlegierungen erhielt. Goldschmidt[3]) stellte endlich nach seiner Methode Tantal aus Tantalpentoxyd her, doch erwies sich dasselbe laut einer Privatmitteilung als aluminiumhaltig wie Niob.

Reduktion mittelst Mischmetall.

Selbst beim Arbeiten mit kleinen Quantitäten wirken die Ceritmetalle reduzierend auf das Pentoxyd.

Ich verwandte zu einer Schmelze 27 g niobfreies Tantalpentoxyd, welches mir ebenfalls Herr Professor Muthmann auf das Liebenswürdigste zur Verfügung stellte und 20 g Mischmetall. Die Reaktion war nicht so heftig wie sie sich bei Vanadin und auch bei Niob gezeigt hatte, wenn auch immerhin lebhafter Funkenregen und starke Erhitzung sie begleiteten. Es fand sich nach dem Erkalten unter einer Decke von Ceritoxyden ein von Blasen und Schlacke durchsetztes Metall.

Die Verhältnisse mögen hier ähnlich liegen wie ich sie bei Wolfram annahm, obwohl das Produkt hier ein bedeutend schöneres ist, als

[1]) N. Arch. phys. nat. 31, 89.
[2]) Ann. chem. phys. 8, 5; 9, 249.
[3]) Pogg. Ann. 4, 6.

ich es dort erzielte. Der Schmelzpunkt des Metalls liegt zu hoch und die Reaktionstemperatur nicht hoch genug, um die Bildung eines Regulus zu ermöglichen. Auch waren die Mengen zu gering, um die Wärme genügend zusammenzuhalten. Das erhaltene Metall, welches zwar kompakt ist, aber die oben bezeichneten Mängel besitzt, lässt sich anschleifen, wodurch man Flächen mit rein silberweissem Glanz erhält, welcher ebenso wenig wie bei Vanadin und Niob an der Luft verliert. Auch Tantal besitzt hohen Härtegrad; von Stahl wird dasselbe nicht geritzt.

Das Tantal ist in Säuren vollkommen unlöslich, dagegen wird es von schmelzenden Alkalien oxydiert unter Bildung der betreffenden Tantalate. An der Luft geht es unter Feuererscheinung in das Pentoxyd über.

Qualitativ liessen sich im Tantal keine Ceritmetalle nachweisen, dagegen war es leider nicht möglich, zum Zwecke einer quantitativen Analyse ein brauchbares Stück zu isolieren.

Reduktion von Wismuthoxyd.

Mit Wismuthoxyd reagiert das Mischmetall so heftig, dass unter lautem Knall der ganze Inhalt des Tiegels herausgeschleudert wird. Die Ursache hierzu liegt in diesem Falle wohl daran, dass das entstehende Wismuth plötzlich weit über seine Verdampfungstemperatur erhitzt wird, sodass sein Uebergang in den dampfförmigen Zustand ein momentaner ist und die Explosion dadurch hervorruft.

Reduktion der Oxyde von Silicium, Zinn, Blei, Titan und Zirkon.

Bei keinem dieser Metalloxyde gelingt es, mit Hilfe der Ceritmetalle die reinen Elemente zu gewinnen. Entweder ist die Reaktion eine sehr schwache oder falls sie eintritt, entstehen Legierungen der betreffenden Metalle mit dem Mischmetall.

Der erste Fall tritt bei der Reduktion des Silicium- und Zirkonoxyds ein. Während die Ceritmetalle mit ersterem merklich reagieren, ist die Einwirkung auf Zirkonoxyd kaum konstatierbar. Ein Schmelzen der Masse findet bei beiden nicht statt, doch kann man bei der Reduktion des Siliciumoxyds von einer Sinterung sprechen, ohne in der Sintermasse indes geschmolzenes metallisches Silicium vorzufinden; das Produkt stellt eine braune, inhomogene Masse vor, die neben Silicium dessen Oxyd und Ceritoxyde enthält.

In der Reaktionsmasse des Zirkonoxyd fanden sich einzelne Kügelchen, welche Ceritmetall und geringe Mengen von Zirkon enthielten.

Die Reduktion des Bleioxyds verlief wie vorauszusehen, sehr heftig und lieferte eine an Ceritmetallen reiche Bleilegierung, was insofern interessant war, als es noch nicht gelungen ist, durch einfaches Zusammenschmelzen von Blei und Cer Legierungen herzustellen.

Genau wie Bleioxyd reagiert auch Zinnoxyd mit dem Mischmetall unter Bildung einer hellweissen, an Ceritmetall reichen Legierung.

Auch die Reaktion mit Titanoxyd, die ich mit 15 g desselben und mit 26 g Mischmetall ausführte, war eine verhältnismässig heftige. Ich erhielt eine Legierung von Titan und Ceritmetallen, die, nicht kompakt, sondern verästelt erscheinend, goldgelbe Farbe besass, auf frischem Bruch dagegen rein weiss war.

Reduktion der Oxyde von Bor und Aluminium.

Bortrioxyd reagiert schwer mit dem Mischmetall. Die Reaktion tritt erst bei Anwendung der doppelten Menge von Zündmasse ein, als ich sie zu anderen Reduktionen benötigte. Sie erfordert also einen energischeren Anstoss, geht aber dann glatt von statten. Es fand sich nach der Reaktion im geschmolzenen Ceritoxyd kein geschmolzenes Bor vor, dasselbe konnte nur in der Masse zerstreut nachgewiesen werden.

Aluminiumoxyd konnte ich mit Hilfe der Ceritmetalle bei Anwendung der kleinen Mengen nicht reduzieren, obgleich ich nicht daran zweifle, dass auf Grund der Verbrennungswärmen beim Operieren in grossem Stile eine Reduktion stattfinden muss.

Die Reduktion von Oxyden der Metalle der I. und II. Gruppe mit Hilfe von Mischmetall sind noch nicht ausgeführt. Die Ceritmetalle werden auf sie nicht die Einwirkung haben, wie auf die bisher beschriebenen Oxyde, und verlieren sie daher für meine Versuche ihnen gegenüber an Interesse.

Fasst man die Resultate, die durch Reduktion mit Hilfe der Ceritmetalle erzielt wurden, zusammen, so ergibt sich, dass Eisen, Kobalt, Nickel, Chrom, Mangan, Vanadin und Niob in geschmolzenem Zustande rein erhalten worden sind. Wolfram und Tantal gelangten rein und geschmolzen zur Ausscheidung, wenn auch nicht in Form von Reguli, während Uran, Bor und Silicium in Pulverform, Blei, Zinn, Zirkon und Titan in Gestalt von Legierungen mit den Ceritmetallen gewonnen wurden.

Diese Erfolge des Mischmetalls beruhen einerseits auf seiner hohen Verbrennungswärme, anderseits aber auch auf der relativ leichten Schmelzbarkeit der bei den Reduktionsprozessen sich bildenden Ceritoxyde, wodurch, als ein Vorteil gegenüber Aluminiumoxyd, eine Abscheidung der darzustellenden Metalle oder Legierungen eher möglich ist.